

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11268183 A**

(43) Date of publication of application: **05.10.99**

(51) Int. Cl

B32B 15/08
C23C 14/08
// H05K 3/38

(21) Application number: **10069760**

(22) Date of filing: **19.03.98**

(71) Applicant: **MITSUI CHEM INC**

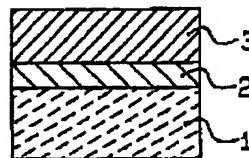
(72) Inventor:
HARADA YUICHIRO
KOYAMA MASATO
KIKKAI MASAOKI
SAKAI YOSHIHIRO
SUZUKI AKIRA
NAKAJIMA AKIYOSHI

**(54) POLYIMIDE-METAL LAMINATE AND ITS
MANUFACTURE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a polyimide-metal laminate suitable for the continuous production on which a polyimide base and the metal layers keep superior bonding properties even when the high temperature heat treatment is applied for a long time, and a minute working for high density wiring or the like in the semiconductor technology can be carried out.

SOLUTION: A metal oxide layer 2 is formed at least on one face of a polyimide base 1, and a metal layer 3 is formed on the surface of the metal oxide layer 2, and the surface roughness of the polyimide base 1 is 0.5-5 nm, and the thickness of the metal oxide layer 2 is 3-35 nm.



COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-268183

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl.⁶
B 3 2 B 15/08

C 2 3 C 14/08
// H 0 5 K 3/38

識別記号

F I

B 3 2 B 15/08

R

J

C 2 3 C 14/08

D

H 0 5 K 3/38

A

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-69760

(22) 出願日 平成10年(1998) 3 月19日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 原田 祐一郎

愛知県名古屋市中区丹後通2丁目1番地

三井化学株式会社内

(72) 発明者 小山 正人

愛知県名古屋市中区丹後通2丁目1番地

三井化学株式会社内

(72) 発明者 吉開 正彰

愛知県名古屋市中区丹後通2丁目1番地

三井化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 最上 正太郎

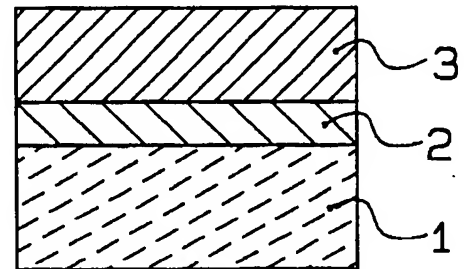
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド-金属積層体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温の加熱処理を長時間施してもポリイミド基材と金属層が優れた密着性を維持し、半導体技術における高密度配線等のための微細加工が可能であると共に、連続生産にも適したポリイミド-金属積層体を提供する。

【解決手段】 ポリイミド基材 (1) の少なくとも片面に金属酸化物層 (2) が形成され、該金属酸化物層 (2) の表面に金属層 (3) が形成された積層体であって、ポリイミド基材 (1) の表面粗度が0.5 nm以上、5 nm未満、金属酸化物層 (2) の厚みが3~35 nmであることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミド基材(1)の少なくとも片面に金属酸化物層(2)が形成され、該金属酸化物層

(2)の表面に金属層(3)が形成された積層体であって、ポリイミド基材(1)の表面粗度が0.5nm以上、5nm未満、金属酸化物層(2)の厚みが3~35nmであることを特徴とするポリイミド-金属積層体。

【請求項2】 ポリイミド基材(1)と金属層(3)間の初期ピール強度が1.0kg/cm以上、180℃大気下5日間の耐熱性試験後における該ピール強度が1.0kg/cm以上であることを特徴とする請求項1記載のポリイミド-金属積層体。

【請求項3】 ポリイミド基材(1)の厚みが10~300μmであることを特徴とする請求項1記載のポリイミド-金属積層体。

【請求項4】 ポリイミド基材(1)が長尺のフィルムであることを特徴とする請求項1記載のポリイミド-金属積層体。

【請求項5】 ポリイミド基材(1)の表面が、圧力 1×10^{-3} Pa~大気圧、電力密度0.02~20W/cm²の条件下で1~60秒間プラズマ処理されたものであることを特徴とする請求項1記載のポリイミド-金属積層体。

【請求項6】 金属酸化物層(1)がインジウムを主体とする酸化物であって、酸化インジウムを50重量%以上含有することを特徴とする請求項1記載のポリイミド-金属積層体。

【請求項7】 上記インジウムを主体とする酸化物がインジウム錫酸化物であり、酸化錫に換算した錫の含有量が0~50重量%であることを特徴とする請求項6記載のポリイミド-金属積層体。

【請求項8】 金属層(3)が銅であることを特徴とする請求項1記載のポリイミド-金属積層体。

【請求項9】 金属層(3)の厚みが0.05~50μmであることを特徴とする請求項1記載のポリイミド-金属積層体。

【請求項10】 ポリイミド-金属積層体が回路用基材である請求項1~9の何れか1項に記載のポリイミド-金属積層体。

【請求項11】 請求項1記載のポリイミド-金属積層体を連続的に製造する方法であって、ロール状に巻かれたポリイミド基材フィルム(12)を用意するステップと、該ポリイミド基材フィルム(12)をロールから引き出し、その表面を圧力 1×10^{-3} Pa~大気圧、電力密度0.02~20W/cm²の条件下で1~60秒間プラズマ処理し、ポリイミド基材の表面粗度を0.5nm以上、5nm未満とするステップと、該プラズマ処理されたポリイミド基材フィルム(12)の表面に厚み3~35nmの金属酸化物層(2)を形成するステップと、該金属酸化物層(2)の表面に金属層(3)を形成

するステップと、をロール・ツー・ロール式で順次連続的に実行することを特徴とするポリイミド-金属積層体の製造方法。

【請求項12】 ポリイミド基材フィルム(12)の厚み、金属層(3)の材質および厚み、金属酸化物層

(2)の材質等の製造条件に応じて、上記プラズマ処理条件および金属酸化物層(2)の厚みを上記範囲内で調整することにより、ポリイミド基材フィルム(12)と金属層(3)間の初期ピール強度を1.0kg/cm以上、180℃大気下5日間の耐熱性試験後における該ピール強度を1.0kg/cm以上とすることを特徴とする請求項11記載のポリイミド-金属積層体の製造方法。

【請求項13】 上記プラズマ処理を、酸素を含有するプラズマにより行うことを特徴とする請求項11記載のポリイミド-金属積層体の製造方法。

【請求項14】 上記金属酸化物層(2)の形成をスパッタリング法により行うことを特徴とする請求項11記載のポリイミド-金属積層体の製造方法。

【請求項15】 上記金属層(3)の形成をスパッタリング法により行うことを特徴とする請求項11記載のポリイミド-金属積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミド-金属積層体およびその製造方法に関する。詳しくは、ポリイミド基材と金属薄膜との密着性の高温耐久性に優れ、かつ、電機、電子および半導体産業における微細加工に対応しうる優れた耐久性を有する回路基板等として好適に使用しうる積層体とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】絶縁性ポリマーフィルム上に金属フィルムが形成されたフレキシブル回路基板としては、膜厚10μm以上の金属フィルムとポリマーフィルムとを接着剤で接合したものがあるが、接着剤の熱的特性がポリマーフィルムの性能に劣ることや、金属フィルムの膜厚が10μm以上と厚いために、数10μm以下の微細加工が困難である等の理由から、半導体産業における高密度配線に対応できない、寸法安定性が悪い、製品にそりがあ

る等の問題があった。

【0003】これを解決するために、接着剤なしでポリイミドフィルム上に金属フィルムを形成する技術が検討されてきた。これは、真空蒸着、スパッタリング等の薄膜形成法により1μm以下の金属薄膜を形成した後、回路パターンを形成を行うものである。この材料においては金属薄膜の膜厚が1μm以下と薄いため数10μm幅以下の微細加工も容易である。この場合、上記のごとくして形成された回路パターンを基にして、その上に電解メッキ等によりさらに金属層を堆積、成長させることにより、微細な導電体回路網を形成するものであるが、回

路パターン形成後のメッキ工程での回路パターンの溶解操作や微細パターンに電流を流してメッキ操作を行わなければならないという困難さがある。

【0004】また、近年は、ポリイミドフィルム上に1 μ m以下の金属薄膜を形成した後に、該金属薄膜上に10 μ m以下の金属層を電解メッキあるいは無電解メッキにより堆積、成長させ、その後に回路パターンを形成する技術も用いられている。この方法においては、回路パターン形成後のメッキ工程での回路パターンの溶解操作や微細パターンに電流を流してメッキ操作を行う困難さは生じない。この技術に用いられる材料においても金属薄膜の膜厚が10 μ m以下と薄いため数10 μ m幅以下の微細加工を容易に行うことができる。

【0005】このように接着剤なしでポリイミドフィルム上に金属フィルムを形成するこれらの技術は、半導体産業における高密度配線を可能にするものであるが、回路形成工程や電解メッキ工程等の後工程における接着性（密着性）の低下が問題となっていた。

【0006】これを解決するため、例えば、特開平02-98994号公報には0.01~0.5 μ mのクロム層をスパッタで形成すること、特開昭62-181488号公報には5~1000 nmのニッケル層やニッケル-クロム層を蒸着で形成すること、特開昭62-62551号公報にはクロム層を蒸着で形成すること、特公昭57-18357号公報にはニッケル、コバルト、ジルコニウム、パラジウム等の金属層をイオンプレーティング法で形成すること、特公昭57-18356号公報にはニッケル、ニッケル含有合金層をイオンプレーティング法で形成すること、等々の技術がすでに開示されている。

【0007】しかしながら、これらの公知技術は一面では成功を納めているものの、半導体産業における高密度配線を可能にするための材料としては、未だ満足できる性能レベルにあるとは言い難く、実用化には問題があった。すなわち、これらの技術を利用することによって、リソグラフィ技術を用いた回路パターン形成工程やその形成パターン上に機械的強度向上のために金属層を積層する電解メッキ工程等において、金属層がポリイミドフィルムから剥離するという問題は部分的に解決された。しかし、ポリイミド-金属積層体からなるフレキシブル回路基板の本来の特徴である耐熱性の点で、必ずしも十分な性能を達成することができなかった。例えば、回路のパターニング後の乾燥工程や実装後の熱処理工程において加熱が繰り返されるような場合には金属薄膜とポリイミド基材の剥離が生じてしまうことが多かった。

【0008】具体的には、空気中で180℃程度の温度に24時間保持するだけで、金属層とポリイミドフィルムの密着性が著しく低下するという問題が発生していた。また、従来、特に耐熱性に優れるとされるクロム層を用いた場合には、エッチング工程においてクロム層が

ポリイミドフィルム上に残るため、銅のエッチングに一般的に用いる塩化第二鉄を用いたエッチング液のみでは不十分であり、過マンガン酸液を用いなければならず、そのための工程が増え、また、重金属を用いるため廃液処理上の問題があった。

【0009】また、特開平09-201900号公報には、インジウム錫酸化物（Indium Tin Oxide, 以下「ITO」という。）の被膜をスパッタで形成することにより耐熱性を向上させる技術が開示されているが、その前処理として酸素を含有するプラズマにポリイミド基材を晒し、その表面粗さを5~100 nmとなるようにしなければ十分なピール強度が得られない旨が記載されている。しかし、プラズマ処理前の表面粗度が2 nm程度の市販のポリイミドフィルムの表面粗度をプラズマでエッチングして5~100 nmとするためには、通常、数分間~数十分間のプラズマ処理が必要となり、連続成膜には適さない。また、該公報に開示されている技術を精査すると、180℃、3日間の加熱処理後のピール強度が1 kg/cmであるものの、180℃で5日間加熱した場合には1 kg/cm未満に低下してしまい、加熱処理によってピール強度が低下するという問題は依然として解決されておらず、必ずしも満足する積層体とは言い得ない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、高温の加熱処理を長時間施しても優れた密着性を維持し、半導体技術における高密度配線等のための微細加工が可能であると共に、連続生産にも適したポリイミド-金属積層体およびその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、高温下における密着性低下の原因を鋭意検討したところ、ポリイミド基材層を通して透過する反応性の気体が、ポリイミド基材層と金属層との密着性に悪影響を及ぼしていることを見出した。また、ポリイミド基材層の表面状態が密着性能に関与していることも見出した。

【0012】そこで、本発明者等は、これらの問題解決について鋭意検討した結果、ポリイミド基材層と導電層である金属層の間に耐熱性を付与するための中間層として金属酸化物層を形成して、その厚みを3~35 nmに限定すること、さらに、ポリイミド基材層の表面をプラズマ処理し、且つ、その表面粗度を0.5 nm以上、5 nm未満の範囲に限定することにより、ポリイミド基材と金属層間のピール強度が1.0 kg/cm以上に保たれ、且つ、加熱処理後のピール強度の低下を抑え得ると共に、連続生産も容易となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は以下のごとく特定された技術的事項によって構成される。

(1) ポリイミド基材の少なくとも片面に金属酸化物層が形成され、該金属酸化物層の表面に金属層が形成された積層体であって、ポリイミド基材の表面粗度が0.5 nm以上、5 nm未満、金属酸化物層の厚みが3～35 nmであることを特徴とするポリイミド-金属積層体。

(2) ポリイミド基材と金属層間の初期ピール強度が1.0 kg/cm以上、180℃大気下5日間の耐熱性試験後における該ピール強度が1.0 kg/cm以上であることを特徴とする前記(1)に記載のポリイミド-金属積層体。

(3) ポリイミド基材の厚みが10～300 μmであることを特徴とする前記(1)に記載のポリイミド-金属積層体。

(4) ポリイミド基材が長尺のフィルムであることを特徴とする前記(1)に記載のポリイミド-金属積層体。

(5) ポリイミド基材の表面が、圧力 1×10^{-3} Pa～大気圧、電力密度0.02～20 W/cm²の条件下で1～60秒間プラズマ処理されたものであることを特徴とする前記(1)に記載のポリイミド-金属積層体。

(6) 金属酸化物層がインジウムを主体とする酸化物であって、酸化インジウムを50重量%以上含有することを特徴とする前記(1)に記載のポリイミド-金属積層体。

(7) 上記インジウムを主体とする酸化物がインジウム錫酸化物であり、酸化錫に換算した錫の含有量が0～50重量%であることを特徴とする請求項6記載のポリイミド-金属積層体。

(8) 金属層が銅であることを特徴とする前記(1)に記載のポリイミド-金属積層体。

(9) 金属層の厚みが0.05～50 μmであることを特徴とする前記(1)に記載のポリイミド-金属積層体。

(10) ポリイミド-金属積層体が回路用基材である前記(1)～(9)の何れかに記載のポリイミド-金属積層体。

(11) 前記(1)に記載のポリイミド-金属積層体を連続的に製造する方法であって、ロール状に巻かれたポリイミド基材フィルムを用意するステップと、該ポリイミド基材フィルムをロールから引き出し、その表面を圧力 1×10^{-3} Pa～大気圧、電力密度0.02～20 W/cm²の条件下で1～60秒間プラズマ処理し、ポリイミド基材の表面粗度を0.5 nm以上、5 nm未満とするステップと、該プラズマ処理されたポリイミド基材フィルムの表面に厚み3～35 nmの金属酸化物層を形成するステップと、該金属酸化物層の表面に金属層を形成するステップと、をロール・ツー・ロール式で順次連続的に実行することを特徴とするポリイミド-金属積層体の製造方法。

(12) ポリイミド基材フィルムの厚み、金属層の材質および厚み、金属酸化物層の材質等の製造条件に応じ

て、上記プラズマ処理条件および金属酸化物層の厚みを上記範囲内で調整することにより、ポリイミド基材フィルムと金属層間の初期ピール強度を1.0 kg/cm以上、180℃大気下5日間の耐熱性試験後における該ピール強度を1.0 kg/cm以上とすることを特徴とする前記(11)に記載のポリイミド-金属積層体の製造方法。

(13) 上記プラズマ処理を、酸素を含有するプラズマにより行うことを特徴とする前記(11)に記載のポリイミド-金属積層体の製造方法。

(14) 上記金属酸化物層の形成をスパッタリング法により行うことを特徴とする前記(11)に記載のポリイミド-金属積層体の製造方法。

(15) 上記金属層の形成をスパッタリング法により行うことを特徴とする前記(11)に記載のポリイミド-金属積層体の製造方法。

【0014】上記のごとく、本発明に係るポリイミド-金属積層体は、ポリイミド基材の表面粗度を0.5 nm以上、5 nm未満とし、金属酸化物からなる中間層の厚みを3～35 nmとすることにより、当初のピール強度を1.0 kg/cm以上とした場合、180℃大気下5日間の耐熱性試験後においてもピール強度が1.0 kg/cm以上に保たれ得る優れた耐熱密着性能を示すものである。従って、本発明の積層体は、例えば、電気、電子および半導体産業の微細加工に対応しうる高温耐久性に優れた回路用基材として有用である。また、短時間のプラズマ処理でポリイミド基材の表面粗度を0.5 nm以上、5 nm未満の範囲とすることができるから、本発明の積層体はロール・ツー・ロール式で連続生産が可能であり、製造コストの大幅な低減も可能となる。

【0015】尚、本発明における表面粗度及びピール強度は、次の方法により測定した値を意味する。

①表面粗度(nm)：原子間力顕微鏡〔セイコー電子工業(株)製、形式：SFA300〕を用いて、走査範囲1.5 μm²、256ライン、256ピクセルの分解能で測定し、2乗平均粗度で表わす。

②ピール強度(kg/cm)：引張試験機〔(株)オリエンテック製、型番：テンシロンRTA-100〕を用い、クロスヘッド速度を50 mm/minとし、180度ピール法により測定する。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るポリイミド-金属積層体およびその製造方法の具体的な実施の態様について説明する。まず、図面について説明する。〔図1〕は本発明のポリイミド-金属積層体の一実施例を示す拡大断面模式図であり、〔図2〕は本発明のポリイミド-金属積層体の他の実施例を示す拡大断面模式図である。ここで、1はポリイミド基材、2、2'は金属酸化物層、3、3'は金属層である。〔図1〕の実施例では、ポリイミド基材1の片面にだけ金属酸化物層2が形

成され、その上に金属層3が形成されている。〔図2〕の実施例では、ポリイミド基材1の両面に金属酸化物層2および2'が形成され、その上にそれぞれ金属層3および3'が形成されている。

【0017】〔図3〕は、本発明に係るポリイミド金属積層体の製造のため好適に使用しうるロール・ツー・ロール式スパッタ装置の一例を示す模式図である。ここで、4はプラズマ処理室、5は第一の成膜室、6は第二の成膜室、7は第三の成膜室、8は冷却ロール、9、9'は搬送ロール、10はフィルム供給ドラム、11はフィルム巻取りドラム、12はフィルムである。

【0018】本発明に用いるポリイミド基材は、特に限定されるものではなく、使用しうるポリイミドフィルムとして具体的な市販品の例を示すと、鐘淵化学工業

(株)社製、商品名：アピカルNPI、アピカルAH、東レ・デュポン(株)製、商品名：カプトンV、カプトンスーパーV、カプトンE、カプトンH、宇部興産(株)製、商品名：ユービレックスS、ユービレックスSGA等が挙げられる。

【0019】さらに、酸無水物類とアミン類とを反応した後、イミド化して形成されるポリイミドも本発明に効果的に用いることができる。使用できる酸無水物類としては、ピロメリット酸無水物、ピフタル酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、オキシジフタル酸無水物、ハイドロフランジフタル酸無水物等の酸無水物が挙げられる。また、アミン類としては、メトキシジアミノベンゼン、4,4'-オキシジアニリン、3,4'-オキシジアニリン、3,3'-オキシジアニリン、ビスジアニリノメタン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、p,p'-アミノフェノキシベンゼン、p,m'-アミノフェノキシベンゼン、m,m'-アミノフェノキシベンゼン、クロル-m'-アミノフェノキシベンゼン、p-ピリジニアミノフェノキシベンゼン、m-ピリジニアミノフェノキシベンゼン、p'-アミノフェノキシビフェニル、m'-アミノフェノキシビフェニル、p-ビスアミノフェノキシベンジスルホン、m-ビスアミノフェノキシベンジスルホン、p-ビスアミノフェノキシベンジルケトン、m-ビスアミノフェノキシベンジルケトン、p-ビスアミノフェノキシベンジルヘキサフルオロプロパン、m-ビスアミノフェノキシベンジルヘキサフルオロプロパン、p-ビスアミノフェノキシベンジルプロパン、o-ビスアミノフェノキシベンジルプロパン、m-ジアミノフェノキシベンジルチオエーテル、インダンジアミン、スピロビジアミン、ジケトンジアミン等が挙げられる。

【0020】かかるポリイミド基材の厚さは特に限定されるものではないが、フレキシブル回路用基材として用いる場合には通常、10~300μmの厚みのフィルムが用途に応じて適宜選択される。

【0021】本発明に係る積層体の製造方法において

は、まず、ポリイミド基材の表面と金属酸化物層との密着性を上げるために前処理を行う。すなわち、ポリイミド基材の表面にプラズマ処理を施し、ポリイミド基材の表面粗度が0.5nm以上、5nm未満となるように処理すると共に、ポリイミド基材の表面特性(界面張力等)を金属酸化物層との密着性が良好となるように改善するものである。その場合、酸素を含有するプラズマにポリイミド基材を晒すことが好ましい。表面粗度をこのような範囲に特定することによって、本発明においては従来困難であったような金属酸化物層とポリイミド基材間の高い密着性が得られる。

【0022】プラズマの発生は、プラズマ発生用電極に、直流または交流の電圧を印加することにより可能であり、交流の周波数としては20Hz~100MHzのように広範囲のものをを用いることが可能である。特に、商用電力の周波数である50Hzや60Hz、電波法上使用が認められている13.56MHzが利用上好ましい周波数である。しかしながら、この直流も含めたプラズマ発生用周波数の値は、本発明を実施する上で特に限定されるものではない。

【0023】プラズマを発生させるための電力は、通常、電力密度換算において、0.02~20W/cm²の範囲のものをを用いる。プラズマ発生用電極としては、平行平板型等の電極を用いることができるが、当業者に周知のDCスパッタ装置、RFスパッタ装置、DCマグネトロンスパッタ装置、RFマグネトロンスパッタ装置等において、スパッタターゲットの対向電極側、すなわち、基板を設置する基板ホルダー側をカソードあるいはアノードとすることによっても容易にプラズマ処理は可能である。

【0024】酸素を含有するプラズマを発生させるには、プラズマを発生させるのに用いるガスとして、酸素、酸素と他のガスの混合ガス、あるいは分子内に酸素を含有するガスを選択することにより可能である。酸素との混合に用いられるガスとしては三フッ化窒素、四フッ化炭素等のエッチング用ガスが挙げられる。これらのガスの酸素との混合割合は特に限定されるものではなく、1~99%の割合で可能である。また、分子内に酸素を含有するガスとしては亜酸化窒素、一酸化炭素、二酸化炭素などが挙げられる。

【0025】本発明において、ポリイミド基材をプラズマ処理する場合、1×10⁻³Pa~大気圧の圧力範囲で行なわれる。プラズマ処理時間については、プラズマ処理時の電力密度、圧力、プラズマ処理を行う装置の形状、機能により適宜選択される。具体的には、工業的な生産設備に用いられるロール・ツー・ロール式のスパッタ装置を用いて、表面粗度を0.5nm以上、5nm未満とするプラズマ処理を行う場合、電力密度0.1~1W/cm²程度が好ましく、その際の処理時間は、上記表面粗度の他に、フィルムの送り速度、プラズマ処理の

後の工程で連続的に行う金属薄膜の成膜膜厚、成膜速度、生産性等を考慮した場合、1秒～60秒間程度が好ましい。

【0026】耐熱性を付与する目的で設けられる金属酸化物中間層の物質としては、塩化第二鉄溶液でのエッチング工程を考慮した場合、インジウムを主体とする酸化物が好ましい材料である。本発明の場合、インジウムを主体とする酸化物としては、酸化インジウムを50重量%以上含有する酸化物が好ましい。具体的には、前記ITOとして知られるインジウムと錫を主体とする酸化物が、エッチング可能な材料として好適である。

【0027】この場合、180℃大気圧下、5日の耐熱性試験におけるピール強度の低下を防止する目的のためには、基本的には酸化インジウムで充分である。しかしながら、本発明の積層体は、その主たる用途が回路用基材として用いるものであることを考慮すると、塩化第二鉄溶液を用いて回路パターンを作製する際の条件如何によってはアンダーカットや回路パターンのポリイミド基材からの剥離の防止などを目的として、エッチングに対する耐性が要求される場合がある。このような場合においては、中間層材料をITO等とすることにより、錫の含有量を増加させてエッチングに対する耐性を向上させることができる。すなわち、ITOにおけるインジウムと錫の比率は任意に選択可能であり、具体的には、酸化錫に換算した錫の含有量は0～50重量%の範囲で適宜選択可能である。しかし、酸化錫に換算した錫の含有量が50重量%を超えた場合には、エッチングが困難となるため好ましくない。

【0028】さらに、インジウムを主体とする酸化物の耐熱性を損なわない程度に、他の元素や酸化物を添加することは本発明の目的を何等妨げるものではない。具体的には、炭素、窒素、亜鉛、珪素、アルミニウム、クロム、マンガン、モリブデン、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、バナジウム、ビスマス、ガリウム、ゲルマニウム、磷、ホウ素等の元素あるいはこれらの酸化物を、インジウム酸化物および酸化錫に換算したインジウムと錫の合計量の重量を100とした場合に対して0～10重量%程度添加することは本発明による耐熱性を何等妨げるものではない。クロム、マンガン等の重金属あるいはこれらの酸化物を添加することは環境上の観点から好ましくない。また、クロムを添加した場合には、塩化第二鉄液を用いたエッチング時に問題が生ずる。尚、本発明に用いられるインジウムを主体とする酸化物は、必ずしも化学量論から推定される酸素を含有するものでもよい。

【0029】本発明においては、耐熱性を付与するために金属酸化物からなる中間層を設けるが、かかる耐熱性を付与するために用いられる中間層の形成方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、CVD法、イオンクラスタービーム法等々の乾

式の形成方法を好適に利用することができる。

【0030】上記のごとき金属酸化物層の各種形成方法のうち、ポリイミド基材と金属酸化物層との密着性を考慮すると共に、成膜前にポリイミド基材をプラズマ処理などの前処理を行うという製造プロセスも考え、これらを連続的に実施するためには、スパッタによる成膜方法が好ましい方法である。スパッタリングの方法については、特に限定される条件はない。形成すべき薄膜に対応させてターゲットならびに導入ガスなどを適宜選択して用いることは当業者の理解するところである。

【0031】例えば、金属酸化物層（中間層）として酸化インジウムやITOを成膜する場合、(1)酸化インジウムあるいはITO焼結体ターゲットを用い、導入ガスとしてアルゴンを用いることによるスパッタ成膜、(2)酸化インジウムあるいはITO焼結体ターゲット、錫、インジウム、インジウム-錫合金ターゲットを用い、導入ガスとしてアルゴンと酸素の混合ガスを用いることによる反応性スパッタ、(3)これらのターゲットや導入ガスを併用しての2源スパッタ、等々の方法により該酸化物層が形成できることは、当業者が容易に理解できるところである。

【0032】また、導入ガスとしては、アルゴンガスの代わりに、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトン等の希ガス、あるいはこれらの希ガスの何れか二種類以上の混合ガスを用いることが可能であることは、当業者が容易に理解するところである。さらに、スパッタガスである希ガスに、水素、水蒸気等のガスを添加することは本発明による耐熱性を何等妨げるものではない。

【0033】スパッタリングの方法についても特に限定される条件はなく、DCスパッタ法、DCマグネトロンスパッタ法、RFスパッタ法、RFマグネトロンスパッタ法、イオンビームスパッタ法等の方法が有効に用いられる。

【0034】ITOは、一般に、透明な導電薄膜として、ガラス又はポリマーフィルムなどの透明な絶縁材料に透明性を失うことなく導電性を付与する目的で用いられるものであり、低い比抵抗が得られる作製条件が好適な作製条件として一般的に用いられているが、本用途の場合該条件は特に限定されるものではない。例えば、ITO焼結体をターゲットとしたスパッタでは、一般に、スパッタガスであるアルゴン-酸素分圧比を比抵抗が最小となる条件で行い、通常酸素分圧はアルゴンに対して数%程度添加されるが、本用途の場合はこのような酸素分圧に特に限定されるものではない。

【0035】以下に、金属酸化物層（中間層）としてのITO膜の作製方法を示す。スパッタリング法においては、ターゲットをインジウム-錫合金、あるいはインジウム-鉛酸化物焼結体とし、スパッタガスにアルゴンなどの不活性ガスを用いる。前者の合金ターゲットの場合は酸化物薄膜を形成するために反応ガスに酸素が必要で

あるが、後者の酸化物焼結体ターゲットの場合は既に酸化物を原料としているため酸素は使用しなくてもよい。スパッタ圧力は $1 \times 10^{-2} \sim 1 \text{ Pa}$ 、成膜中の基材ポリイミドの温度は常温 $\sim 250^\circ\text{C}$ の条件下で、直流あるいは高周波マグネトロンスパッタなどの方法を用いて作製可能である。

【0036】耐熱性を得るための金属酸化物中間層の膜厚は $3 \sim 35 \text{ nm}$ であることが好ましい。中間層の膜厚が 3 nm よりも小さい場合には十分な耐熱効果が得られないが、その理由は、金属酸化物中間層が島状構造となり、銅とポリイミドが金属酸化物中間層により完全には遮断されないためと推定される。また、 35 nm より厚い場合に十分な効果が得られない理由は定かではないが、インジウムを主体とする金属酸化物中間層は一般に厚みが厚くなるほどクラックが発生しやすく、したがって 35 nm より厚い場合にはクラックが発生して銅等の金属層とポリイミドが金属酸化物中間層により完全には遮断されないためと考えられる。また、 35 nm より厚い膜を成膜すると材料コストも高くなるため好ましくない。

【0037】金属酸化物からなる中間層は、〔図1〕中に参照番号2で示す如く、ポリイミド基材の片面に形成してもよいし、〔図2〕中に2および2'で示す如く、その両面に形成してもよい。後者の場合は、金属層も3および3'として両面に形成されることになる。

【0038】本発明においては、上記のごとく、金属酸化物層の上に金属層が形成される。金属層として用いる材料は特に限定されるものではないが、本発明における金属層は回路用基材の主たる導電層として用いられる点を考慮すると、導電性に優れた材料が好ましい。特に、銅または銅を主体とする合金は導電率が高く、広く導電体として用いられており、好適な材料であることは当業者が容易に理解するところである。

【0039】金属層の形成方法は特に限定されるものではない。真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、CVD法、イオンクラスタービーム法等、各種の乾式の形成方法を好適に利用することができる。金属層と金属酸化物層との密着性および連続的な製造プロセスを考えた場合、スパッタによる成膜方法が好ましい。スパッタリングの方法については、特に限定される条件はない。DCスパッタ法、DCマグネトロンスパッタ法、RFスパッタ法、RFマグネトロンスパッタ法、イオンビームスパッタ法等の方法が有効に用いられる。ターゲットとしては、例えば、 4 N の純度を有する銅ターゲットを好適に用いることができる。 7 N 以上の純度を有する銅ターゲットを用いた場合にはコスト上の問題が生ずる可能性があるが本発明の目的を損なうものではない。

【0040】スパッタリング時の導入ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン、クリプトン等の

希ガスを単独で、あるいはこれらの希ガスの何れか二種類以上の混合ガスを用いることができる。特に、アルゴンがスパッタ成膜に好適であることは当業者が容易に理解しうるところである。また、金属の酸化を防止する目的などで、これらの導入ガスに対して水素で代表される還元性のガスを添加することは本発明の実施を何ら妨げるものではない。還元性のガスの濃度は、 $0 \sim 50 \text{ mol\%}$ の範囲で添加可能であり、好ましくは $0 \sim 30 \text{ mol\%}$ 、更に好ましくは $0 \sim 10 \text{ mol\%}$ の範囲を好適に用いることができる。

【0041】また、金属層の膜厚が例えば $1 \mu\text{m}$ を越えるような場合には、これをすべてスパッタ法等の乾式成膜法で形成しようとすれば、成膜時に金属薄膜中に応力が生じたりコスト上の問題が生ずるため、乾式法と湿式法を併用し、スパッタ法によって銅を例えば $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 形成した後に、電解メッキにより銅の厚膜化を行うことが好適であることは、当業者が容易に理解するところである。銅の電解メッキの条件は特に限定されるものではないが、硫酸銅の硫酸性溶液を用い、目的に応じて適宜添加剤を加えて電解を行うことは当業者が容易に理解するところである。

【0042】また、本発明における金属層の膜厚は特に限定されるものではないが、本発明による積層体は主に回路用基材として用いることを目的としていること、また、さらには電気、電子および半導体分野の微細加工、具体的には数十 μm の間隔に金属層を加工できることを目的としていることを考慮すれば、厚膜化した後の金属層の膜厚は、 $50 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ であることは当業者が容易に理解するところであろう。すなわち、本発明の積層体の金属層の厚みは、通常、 $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。

【0043】本発明において、インジウムを主体とする金属酸化物中間層を設けることによって耐熱性が向上する理由は定かではないが、本発明者等は金属酸化物中間層によりポリイミドフィルムを透過する反応性気体が遮断され、これにより金属層の酸化およびポリイミドへの拡散が抑制されるためと推定している。また、本発明において金属酸化物中間層の厚みを $3 \sim 35 \text{ nm}$ に特定することにより、 180°C 5日後のピール強度が 1.0 kg/cm 以上、且つ、加熱後のピール強度が初期ピール強度と同等またはそれ以上に保たれる理由についても必ずしも定かではないが、 3 nm 未満の場合は金属酸化物中間層が島状構造となり金属層とポリイミド基材が金属酸化物中間層により完全には遮断されないため十分な効果が得られないと考えられる。 35 nm より厚い場合に十分な効果が得られない理由としては、金属酸化物中間層にクラックが発生し、クラック部分で金属層とポリイミド基材が金属酸化物中間層により完全には遮断されないためと考えられる。このように、酸素プラズマ処理を

施した表面粗度0.5nm以上、5nm未満のポリイミド基材を使用し、金属酸化物中間層の材質、厚みを最適に設定することにより、180℃5日間の加熱後においてもピール強度が低下しない、従来に全く存在しない優れた特性を有するポリイミド-金属積層体を得ることができた。

【0044】また、本発明者等は、酸素プラズマ処理によりポリイミド表面に親水性の官能基が生成されることが初期ピール強度向上に役立っていると推定している。したがって、プラズマ発生出力を弱くし、ポリイミド基材の表面粗度の点では測定可能な程の変化は見られない場合においても、プラズマ処理によってポリイミド基材の表面特性は明らかに変化し、ピール強度の改善に貢献していることが確認できる(後述の実施例1等参照)。しかし、プラズマ処理前後における表面粗度の差が3nm以上となるような過剰の酸素プラズマ処理は、ポリイミド表面に親水性の官能基を生成するだけに止まらず、ポリイミド自体をエッチングし、官能基以外のエッチング残留物質を発生させ、この残留物質が加熱後の密着性低下の一因となる可能性もあり得るものと推定している。

【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【実施例1】ポリイミド基材フィルムとして膜厚が50μmのアピカルNPI〔鐘淵化学工業(株)社製〕を用い、片面のみに中間層として金属酸化物を形成し、その表面に金属層として銅層の形成を行った。プラズマ処理、インジウムを主体とする金属酸化物中間層の成膜および銅層の成膜にあたっては、プラズマ処理室および個別にターゲットの取付けが可能な3個の成膜室を持つ

【図3】に示すようなロール・ツー・ロール式のDCマグネトロンスパッタ装置を用いて行った。

【0046】このスパッタ装置の第一の成膜室5にITO焼結体ターゲット(SnO₂含有量10重量%)を設置し、第二および第三の成膜室6、7に銅(純度4N)のターゲットを設置した。フィルム供給ドラム10からロール状に巻かれたポリイミド基材フィルム12を引き出し、搬送ロール9を経由してプラズマ処理室4、第一の成膜室5、第二の成膜室6、第三の成膜室7を順次通過し、搬送ロール9'を経てフィルム巻取りドラム11に巻き取られるようセットした後、プラズマ処理室4および全ての成膜室5~7を4×10⁻³Pa以下の圧力となるまで真空排気した。以下の条件でポリイミド基材フィルム12の表面のプラズマ処理、第一の成膜室での金属酸化物中間層の成膜、第二および第三の成膜室での銅層の成膜を連続的に行った。

【0047】プラズマ処理室4には酸素ガスを導入して圧力を1.3Paとし、DC電力密度0.2W/cm²でプラズマ処理を15秒間行った。引き続き、第一の成

膜室5ではアルゴンガスを導入して圧力を4×10⁻¹Paとした状態で、DC電力密度1.4W/cm²でITO焼結体ターゲット電極をカソードとしてITOの成膜を15秒間行い、前記プラズマ処理を行った当該ポリイミド基材フィルム12上に膜厚15nmのITO薄膜を形成した。更に、引き続き、第二および第三の成膜室ではアルゴンガスを導入して圧力を4×10⁻¹Paとした状態で、DC電力密度6.2W/cm²で銅ターゲット電極をカソードとして銅の成膜を両成膜室6、7でそれぞれ15秒間行い、合計250nmの銅薄膜を前記ITO薄膜上に形成した。

【0048】尚、予め上記のプラズマ処理条件でプラズマ処理のみを行ったポリイミド基材を作り、その表面粗度をセイコー電子工業製の原子間力顕微鏡(AFM)SFA300を用いて測定したところ、2nmであった。また、プラズマ処理前のポリイミドについて同様に測定を行ったところ、2nmであった。また、予め上記プラズマ処理条件及び第一成膜室でのスパッタ条件で、プラズマ処理及び第一成膜室でのスパッタのみを行なったポリイミド-金属酸化物(ITO)積層体を作り、その金属酸化物の表面比抵抗を、三菱化学(株)製のロレスタSPにより測定し、比抵抗を算出したところ、2.5×10⁻³Ω・cmであった。

【0049】スパッタによる各成膜が終了したポリイミド/ITO層(15nm)/銅層(250nm)構成の積層体をスパッタ装置から取り出し、次に、該銅薄膜の上に銅の電解メッキを施すことにより銅厚みを34μmとした。さらに、該積層体についてエッチングにより2mm幅にバタニングを行ってピール強度測定用の試料を作製した。

【0050】この試料のピール強度を測定したところ1.0kg/cmの値を示し、銅のポリイミドに対する高い密着性が示された。また、180℃大気下で5日間耐熱性試験を行った後のピール強度は1.1kg/cmの値を示し、加熱後においても加熱前以上の高い密着性を示した。また、180℃大気下5日間耐熱性試験を実施した上記試料について、上記試験により剥離して得た金属薄膜の剥離界面をオージェ電子分光法により分析した。剥離界面には銅は検出されず、ITO層が銅に対する優れた拡散防止層となっていることが推定された。

【0051】【実施例2】第一の成膜室5に導入するガスを2%の酸素を含有したアルゴンガスとした以外は、実施例1と同じ条件で作製を行い、ポリイミド/ITO層(15nm)/銅層(250nm)構成の積層体を作製し、さらに実施例1と同様に電解メッキにより銅厚を34μmとしてから2mm幅にバタニングを行いピール強度測定用試料を作製した。この試料のピール強度を測定したところ1.1kg/cmの値を示し、銅のポリイミドに対する高い密着性を示した。また、180℃大気下で5日間耐熱性試験を行った後のピール強度は1.

1 kg/cmの値を示し、加熱後においても加熱前と同等の高い密着性を示した。

【0052】尚、予め実施例2のプラズマ処理条件及び第一成膜室でのスパッタ条件で、プラズマ処理及び第一成膜室でのスパッタのみを行なったポリイミド-金属酸化物(ITO)積層体を作り、その金属酸化物の表面比抵抗を、三菱化学(株)製のロレスタSPにより測定し、比抵抗を算出したところ、 $1.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、180℃大気下5日間耐熱性試験を実施した試料について、剥離して得た金属薄膜の剥離界面をオージェ電子分光法により分析した。剥離界面には銅は検出されなかった。

【0053】〔実施例3〕第一の成膜室5の電力密度を 0.93 W/cm^2 としITO膜厚を10nmとした以外は、実施例1と同じ条件で作製を行い、ポリイミド/ITO層(10nm)/銅層(250nm)構成の積層体を作製し、さらに実施例1と同様に電解メッキにより銅厚を $34 \mu\text{m}$ としてから2mm幅にバターニングを行いピール強度測定用試料を作製した。この試料のピール強度を測定したところ 1.0 kg/cm の値を示し、銅のポリイミドに対する高い密着性を示した。また、180℃大気下で5日間耐熱性試験を行った後のピール強度は 1.0 kg/cm の値を示し、加熱後においても加熱前と同等の高い密着性を示した。また、180℃大気下5日間耐熱性試験を実施した試料について、剥離して得た金属薄膜の剥離界面をオージェ電子分光法により分析した。剥離界面には銅は検出されなかった。

【0054】〔実施例4〕第一の成膜室5にITO焼結体ターゲット(SnO₂含有量5重量%)を用いた以外は、実施例1と同じ条件で作製を行い、ポリイミド/ITO層(15nm)/銅層(250nm)構成の積層体を作製し、さらに実施例1と同様に電解メッキにより銅厚を $34 \mu\text{m}$ としてから2mm幅にバターニングを行いピール強度測定用試料を作製した。この試料のピール強度を測定したところ 1.1 kg/cm の値を示し、銅のポリイミドに対する高い密着性を示した。また、180℃大気下で5日間耐熱性試験を行った後のピール強度は 1.1 kg/cm の値を示し、加熱後においても加熱前と同等の高い密着性を示した。また、180℃大気下5日間耐熱性試験を実施した試料について、剥離して得た金属薄膜の剥離界面をオージェ電子分光法により分析した。剥離界面には銅は検出されなかった。

【0055】〔実施例5〕ポリイミド基材フィルムとして、膜厚みが $50 \mu\text{m}$ のカプトンV〔東レ・デュボン(株)製〕を用いた以外は、実施例1と同じ条件で作製を行い、ポリイミド/ITO層(15nm)/銅層(250nm)構成の積層体を作製し、さらに実施例1と同様に電解メッキにより銅層の厚みを $34 \mu\text{m}$ としてから2mm幅にバターニングを行いピール強度測定用試料を作製した。この試料のピール強度を測定したところ 1.0 kg/cm の値を示し、銅のポリイミドに対する高い密着性を示した。また、180℃大気下で5日間耐熱性試験を行った後のピール強度は 1.0 kg/cm の値を示し、加熱後においても加熱前と同等の高い密着性を示した。また、180℃大気下5日間耐熱性試験を実施した試料について、剥離して得た金属薄膜の剥離界面をオージェ電子分光法により分析した。剥離界面には銅は検出されなかった。

1 kg/cmの値を示し、銅のポリイミドに対する高い密着性を示した。また、180℃大気下で5日間耐熱性試験を実施したところ、ピール強度は 1.2 kg/cm の値を示し、加熱後においても加熱前以上の高い密着性を示した。

【0056】尚、予め実施例1と同じプラズマ処理条件でプラズマ処理のみを行なったポリイミド基材を作り、その表面粗度の測定をセイコー電子工業製の原子間力顕微鏡(AFM)SFA300を用いて行なったところ2nmであった。また、プラズマ処理前のポリイミドについて同様の測定を行なったところ2nmであった。また、180℃大気下で5日間耐熱性試験を実施した試料について、剥離して得た金属薄膜の剥離界面をオージェ電子分光法により分析した。剥離界面には銅は検出されなかった。

【0057】〔比較例1〕第一の成膜室5でのスパッタによる金属酸化物層の形成を行わない以外は、実施例1と同じ条件で作製を行い、ポリイミド/銅層(250nm)構成の積層体を作製し、さらに実施例1と同様に電解メッキにより銅厚を $34 \mu\text{m}$ としてから2mm幅にバターニングを行いピール強度測定用試料を作製した。この試料のピール強度を測定したところ 1.3 kg/cm の値を示し、銅のポリイミドに対する高い密着性を示した。しかし、180℃大気下で5日間耐熱性試験を行った後のピール強度は 0.1 kg/cm の値を示し、加熱後にピール強度が著しく低下した。

【0058】〔比較例2〕第一の成膜室5の電力密度を 0.19 W/cm^2 としてITO膜厚を2nmとした以外は、実施例1と同じ条件で作製を行い、ポリイミド/ITO層(2nm)/銅層(250nm)構成の積層体を作製し、さらに実施例1と同様に電解メッキにより銅厚を $34 \mu\text{m}$ としてから2mm幅にバターニングを行いピール強度測定用試料を作製した。この試料のピール強度を測定したところ 0.8 kg/cm の値であった。また、180℃大気下で5日間耐熱性試験を行った後のピール強度は 0.1 kg/cm の値を示し、加熱前後ともに密着性が低かった。また、180℃大気下5日間耐熱性試験を実施した試料について、剥離して得た金属薄膜の剥離界面をオージェ電子分光法により分析した。剥離界面には30atm%の銅が検出された。

【0059】〔比較例3〕第一の成膜室の電力密度を 4.7 W/cm^2 としてITO膜厚を50nmとした以外は、実施例1と同じ条件で作製を行い、ポリイミド/ITO層(50nm)/銅層(250nm)構成の積層体を作製し、さらに実施例1と同様に電解メッキにより銅厚を $34 \mu\text{m}$ としてから2mm幅にバターニングを行いピール強度測定用試料を作製した。この試料のピール強度を測定したところ 1.0 kg/cm の値であり、高い密着性が示された。しかし、180℃大気下で5日間耐熱性試験を行った後のピール強度は 0.3 kg/cm の値を示し、加熱後にピール強度が著しく低下した。

の値を示し、加熱後にピール強度が著しく低下した。また、180℃大気下5日間耐熱性試験を実施した試料について、剥離して得た界面をオージェ電子分光法により分析した。剥離界面には34atm%の銅が検出された。

【0060】【比較例4】ポリイミド基材フィルム表面のプラズマ処理方法を変更した以外は、実施例1と同じ条件で作製を行なった。本比較例でのプラズマ処理は、プラズマ室を 4×10^{-3} Pa以下の圧力まで真空排気を行い、次に酸素ガスを導入して圧力を1.3Paとし、DC電力密度 0.2 W/cm^2 でプラズマ処理を15分間行なったフィルムを予め作製することにより行なった。尚、予め上記のプラズマ処理条件でプラズマ処理のみを行なったポリイミド基材を作り、その表面粗度の測定をセイコー電子工業製の原子間力顕微鏡(AFM) SFA300を用いて行なったところ9nmであった。ま*

*た、プラズマ処理前のポリイミドについて同様の測定を行なったところ2nmであった。その後、このプラズマ処理したフィルムについて実施例1と同じ条件で第一の成膜室5、第二の成膜室6及び第三の成膜室7でポリイミド/ITO層(15nm/銅層(250nm)構成の積層体を作製し、さらに、実施例1と同様に電解メッキにより銅層の厚みを $34 \mu\text{m}$ としてから2mm幅にパターンニングを行いピール強度測定用試料を作製した。この試料のピール強度を測定したところ1.2kg/cmの値を示し、銅のポリイミドに対する高い密着性を示した。また、180℃大気下で5日間耐熱性試験を実施したところ、ピール強度は0.8kg/cmの値を示し、加熱後にピール強度が低下した。以上の実施例及び比較例の結果を〔表1〕に示す。

【0061】

〔表1〕

	基材	第一成膜室のターゲット (中間層原料)	表面粗さ (nm)	中間層厚さ (nm)	第一成膜室への導入ガス中の酸素 (%)	ピール強度 (kg/cm)	
						初期	180℃大気下 5日後
実施例1	アビカル NPI	ITO焼結体 (SnO_2 -10wt%)	2	15	0	1.0	1.1
実施例2	アビカル NPI	ITO焼結体 (SnO_2 -10wt%)	2	15	2	1.1	1.1
実施例3	アビカル NPI	ITO焼結体 (SnO_2 -10wt%)	2	10	0	1.0	1.0
実施例4	カプトン -V	ITO焼結体 (SnO_2 -5wt%)	2	15	0	1.1	1.1
実施例5	アビカル NPI	ITO焼結体 (SnO_2 -10wt%)	2	2	0	1.1	1.2
比較例1	アビカル NPI	なし	2	0	0	1.3	0.1
比較例2	アビカル NPI	ITO焼結体 (SnO_2 -10wt%)	2	2	0	0.8	0.1
比較例3	アビカル NPI	ITO焼結体 (SnO_2 -10wt%)	2	50	0	1.0	0.3
比較例4	アビカル NPI	ITO焼結体 (SnO_2 -10wt%)	9	15	0	1.2	0.8

【0062】

【発明の効果】以上の実施例および比較例から明らかなように、本発明によって得られる積層体は、ポリイミド基材と金属層間の初期ピール強度が 1.0 kg/cm 以上であり、また、180℃大気下5日間の耐熱性試験後においてもピール強度が 1.0 kg/cm 以上に保たれ、該加熱処理後のピール強度が初期ピール強度と同等またはそれ以上である優れた耐熱性を示すものである。従って、本発明によれば、例えば、回路加工を実施する際の金属層の剥離を防止しようと共に、電気、電子および半導体産業の微細加工に対応しうる優れた高温耐久性を有する回路用基材として有用な積層体を提供することができる。さらにまた、本発明の積層体を製造する際の

プラズマ処理は短時間で済むものであるから、ロール・ツー・ロール式で連続的に効率よく生産でき、製造コストの低減を図ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層体の一実施例を示す拡大断面模式図である。

【図2】本発明の積層体の別の実施例を示す拡大断面模式図である。

【図3】本発明の積層体の製造のため好適に使用しうるロール・ツー・ロール式スパッタ装置の一例を示す模式図である。

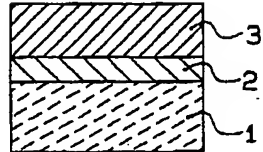
【符合の説明】

1 ポリイミド基材

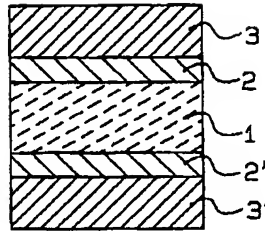
- 2、2' 金属酸化物層（中間層）
 3、3' 金属層
 4 プラズマ処理室
 5 第一の成膜室
 6 第二の成膜室
 7 第三の成膜室

- 8 冷却ロール
 9、9' 搬送ロール
 10 フィルム供給ドラム
 11 フィルム巻取りドラム
 12 ポリイミド基材フィルム

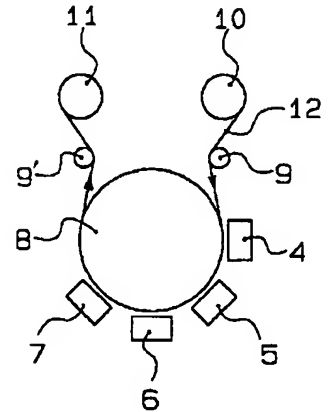
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 坂井 祥浩
 愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地
 三井化学株式会社内

(72)発明者 鈴木 彰
 愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地
 三井化学株式会社内

(72)発明者 中島 明美
 愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地
 三井化学株式会社内